EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER 09082293 PUBLICATION DATE 28-03-97

APPLICATION DATE 13-09-95 APPLICATION NUMBER 07235234

APPLICANT: ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR: TOYOUCHI KAORU;

INT.CL. : H01M 2/10 C08K 5/521 C08L 71/12

H01M 10/40

: ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY TITLE

HOUSING CASE

Π

Ì

ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a case stable against an electrolyte and free from the occurrence of an appearance defect such as dissolution, swelling and cracking by forming the case out of polyphenylene ether resin composition containing the prescribed phosphoric ester compound.

> SOLUTION: A battery case used for housing at least one organic electrolyte battery is formed out of polyphenylene ether resin composition. The composition in this case contains a phosphoric ester compound shown by the general formula (1) and/or the general formula (2). As a result, the battery housing case becomes very stable against an organic electrolyte. Furthermore, the battery housing case comes to have even flame resistance with an organic electrolyte resistance characteristic maintained. Thus, even when an electrolyte leaks from battery internal space, due to the occurrence of abnormality, a remarkable appearance defect such as dissolution, swelling and cracking does not occur. Also, even when the electrolyte catches a fire for any reason, a battery pack is free from a danger of catching a fire, thereby providing a safe battery pack.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-82293

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

| (51) Int.Cl. ⁶ | | 離別記号 | 庁内整理番号 | FI | | | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|-------------|--------|---------|---------|------------------|------------|
| H01M | 2/10 | | | HO1M 2 | 2/10 | 1 | E |
| C08K | 5/521 | | | C08K ! | 5/521 | | |
| C08L | 71/12 | LQM | | C08L 7 | 1/12 | LQM | |
| H 0 1 M | 10/40 | | | H01M 10 | 0/40 | | z |
| | | | | 審査請求 | 未讃求 | 請求項の数 l | OL (全 9 頁) |
| (21)出願番号 | | 特顧平7-235234 | | (71)出願人 | 0000000 | 33 | |
| | | | | | 旭化成 | L業株式会社 | |
| (22)出願日 | | 平成7年(1995)9 | 月13日 | | 大阪府 | 大阪市北区堂島 | 兵1丁目2番6号 |
| | | | | (72)発明者 | 鍋島 | | |
| | | | | | 神奈川県 | 県川崎市川崎区 4 | 友光1丁目3番1号 |
| | | | | | 旭化周 | 成工業株式会社内 | 内 |
| | | | | (72)発明者 | 豊内 1 | K | |
| | | | | | 神奈川県 | 県川崎市川崎区 4 | 友光1丁目3番1号 |
| | | | | | 旭化四 | 成工業株式会社内 | 内 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

(54) 【発明の名称】 有機電解液電池収納ケース

(57)【要約】

【課題】 難燃性に優れ、かつ耐有機電解液特性がある 電池収納ケースの提供。

【解決手段】 少なくとも一つの有機電解液電池を収納 する電池ケースにおいて、該電池ケースがポリフェニレ ンエーテル系樹脂組成物からなり、該樹脂組成物が特定 のリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする成 形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つの有機電解液電池を収納 する電池ケースにおいて、該電池ケースがポリフェニレ ンエーテル系樹脂組成物からなり、該樹脂組成物が下記 一般式(1) 一般式(I)及び、または(II)で示されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする有機電解液電池収納ケース。

【化1】

(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6の アルキル基、または水素を表し、R1、R2、R3、R 4はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数

一般式(11)

を、n1、n2は0から2の整数を示し、m1、m2、 m3、m4は、1から3の整数を示す。) 【化2】

(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6の アルキル基を表し、Q1'、Q2'、Q3'、Q4' は、水素または炭素数1から6のアルキル基を表す。n は1以上の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも一つの 有機電解液電池を収納する電池ケースに関する。

[0002]

【従来の技術】有機電解液電池の代表例として、現在注目されているリチウムイオン電池がある。リチウムイオン電池は、負極にコークス、グラファイト、ポリアセンなどの特定炭素、正極にコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの軽金属酸化物を用い、有機溶媒と溶質とからなる電解液を用いた二次電池である。リチウムイオン電池は、他の電池にない高エネルギー密度を有し、しかも自己放電が少ないという特徴をもっている。

【0003】最近、小型・軽量化と機器の駆動時間延長という相反する要求を満たすため、少なくとも一つのリチウムイオン電池をケースに収納し、直列接続した電池バックが、無線機、電話機、ビデオカメラなどの携帯用機器やパソコン、ワープロなどのバックアップ用電源に広く応用されている。最近は電池技術の進歩に伴って、

電池使用最高温度が100℃程度に設定した電池設計が行われる場合があり、電池収納ケース自体にも高温耐熱性が要求されてきている。

【0004】従来、電池パックの電池収納ケースは、材料として例えばゴム変性スチレンーアクリロニトリル共重合体(以下ABSと略す)、ポリカーボネート(以下PCと略す)、PC/ABS等が用いられてきている。ABSは、熱変形温度(HDT:ASTM-D648)が90℃前後であり、電池設計で設定した電池使用時の最高温度に対し耐熱性に不安がある。

【0005】またPCやPC/ABSでは、熱変形温度は100℃以上あるものの、耐有機電解液特性に問題があるため有機電解液が電池より電池パック内に漏洩した場合、電解液と接触した部分が膨潤、溶解、亀裂等の不具合を生じ周辺機器に悪影響を与える。尚、ABSも耐有機電解液特性についてはPCやPC/ABSと同様なことが言える。

【0006】また、スチレン変性ポリフェニレンオキシドからなる電池収納ケースを備えた電池パックが特公平6-82547号公報に開示されている。スチレン変性ポリフェニレンオキシドは、耐熱性に関しては問題なく、また耐有機電解液特性に関しても、他のABS、PC、PC/ABSに比べて安定であると前記公報には記載されているが、ポリフェニレンオキシド(以下、本発

明ではポリフェニレンエーテルと表す)にスチレンを共 重合(グラフト化)させる重合工程における反応比率の 問題や、煩雑な乾燥工程のため、スチレンの残存モノマーもしくはオリゴマーを完全に抜くことは非常に困難で あり、これが耐有機電解液特性に悪影響を及ぼすという 問題がある。

【0007】このスチレンを共重合(グラフト化)させたポリフェニレンエーテルの製造方法については、特公昭46-41383号公報、特公昭47-1210号公報、特公昭47-1782号公報、特公昭47-41105号公報、特公昭52-38596号公報、米国特許第3522326号明細書などに開示されている。更に最近、電池収納ケースは、OA機器の難燃化の進展に伴い、ケース材料の難燃性の要求が高まってきており、実質、難燃性を付与させた材料でないと実用に耐えない場合が多い

【0008】前記の特公平6-82547号公報では、電池収納ケースの材料に難燃性を付与することについては触れられていない。ポリフェニレンエーテルに難燃性を付与するために、現在最も多く使用されているリン酸エステル化合物、トリフェニルホスフェートや1、3ービス(ジフェニルフェスフォノ)ペンゼン等を添加して電池収納ケース材料に用いようとすると耐有機電解液特性が落ちる。

【0009】そのため、現在最も多く使用されている難燃性ボリフェニレンエーテル系樹脂組成物を、耐有機電解液特性が必要な電池収納ケースとして用いるためには 一般式(1) 更なる改良が求められている。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機電解液に対して安定で、異常時に電池内部から電解液が漏洩した場合でも溶解、膨潤、亀裂などの外観不良が生じることがない、難燃性ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなる安全な電池収納ケースを提供することを目的とする。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、スチレン系樹脂をポリフェニレンエーテルに共重合(グラフト化)させることなく、単にブレンドすることだけで、耐熱性を保持し、なおかつ、耐有機電解液特性を更に向上させることができ、更にPPE系樹脂中に下記一般式(I)及び/または(II)で示されるリン酸エステル化合物を含有させることにより耐有機電解液特性を保持したまま難燃性を有することができることを見出し、本発明に到達した。

【0012】すなわち、本発明は、少なくとも一つの有機電解液電池を収納する電池ケースにおいて、該電池ケースがポリフェニレンエーテル系樹脂組成物からなり、該樹脂組成物が下記一般式(I)及びごまたは(II)で示されるリン酸エステル化合物を含有することを特徴とする有機電解液電池収納ケース、である。

[0013]

【化3】

【0014】(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1か66のアルキル基、または水素を表し、R1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数を、n1、n2は0か62の整数を示し、m-般式(11)

1、m 2、m 3、m 4 は、1から3の整数を示す。) 【0015】

【化4】

【0016】(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、Q1、、Q2、、Q3、Q4、は、水素または炭素数1から6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を示す。)

以下本発明を詳細に説明する。本発明で用いるリン酸エステル化合物は、上記一般式(I)、(II)で表される。

【0017】一般式(I)におけるQ1、Q2、Q3、 Q4のうち特に好ましいのは水素、またはメチル基であ る。R1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を 表す。またn1、n2は0から2の整数を示す。nは1 以上の整数であってその数により耐熱性、加工性が異な ってくる。好ましいnの範囲は1~5である。また該り ン酸エステルはn量体の混合物であってもかまわない。 【0018】本発明で用いるリン酸エステル化合物は、 特定の二官能フェノールによる結合構造と特定の単官能 フェノールによる末端構造を有す。特定の二官能フェノ ールとしては、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニ ル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、2、2ービス (4-ヒドロキシー3-メチルフェニル)プロパン、ビ ス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ピス(4-ヒド ロキシー3、5ージメチルフェニル)メタン、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタンなどのビスフェ ノール類が挙げられ、特にビスフェノールAが好まし

【0019】本発明に用いられるリン酸エステル化合物は、2つ以上のリン酸エステルを特定の二官能フェノールで結合したものである。特定の単官能フェノールとしては、無置換フェノール、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを単独、または2種以上の混合物としたものが挙げられ、特にフェノール、クレゾール、ジメチルフェノール(混合キシレノール)、2、6ージメチルフェノール、トリメチルフェノールが好ましい。

【0020】また、単官能フェノールとしてモノアルキルフェノールまたはジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを使用することにより、耐有機電解液特性がさらに大きく向上した樹脂組成物となる。このように本発明で用いるリン酸エステル化合物は、ビスフェノール類による結合構造と単官能フェノールによるエステル構造を同時に有し、樹脂に添加した場合に実用性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0021】耐有機電解液特性のみならず熱安定性にも優れたリン酸エステル化合物とポリフェニレンエーテル系樹脂(以下PPE系樹脂と略す)を組み合わせた樹脂組成物は難燃性を有し、尚且つ耐有機電解液特性にも優れた電池収納ケースを提供することができる。このリン酸エステル化合物は、例えば、特定の二官能フェノールと特定の単官能フェノールオキシ塩化リンと反応させることにより得ることができる。

【0022】本発明でPPE系樹脂とリン酸エステル化合物の配合割合は、PPE系樹脂100重量部に対してリン酸エステル化合物0.01~200重量部が好ましく、より好ましくは0.1~90重量部である。リン酸エステル化合物が0.01重量部より少ないと、難燃性の効果が充分に発揮されず、また、リン酸エステル化合物が200重量部より多いと、耐有機電解液特性に悪影響を及ぼす。

【0023】また、本発明の有機電解液電池収納ケース は、本発明の効果を損なわない範囲で前記リン酸エステ ル化合物と併用して、トリフェニルホスフェート、トリ クレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェー ト、トリキシレニルホスフェートなどの公知のリン酸工 ステルを用いることができる。さらに、他の難燃効果の ある添加剤、例えば、デカブロモジフェニルエーテル、 テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモベンゼ ン、ヘキサブロモシクロドデカン、パークロロシクロデ カンを始めとした公知の有機ハロゲン化合物、アンチモ ニウムブロマイドなどの含ハロゲン無機化合物、赤リ ン、ポリリン酸、リン酸アンモニウムなどの有機、ある いは無機のリン化合物、トリス(ハロプロピル)ホスフ ェート、トリス (ハロエチル) ホスフェートなどの含ハ ロゲンーリン化合物、メラミン、尿酸、メチロールメラ ミン、ジシアンアミド、メラミンホルムアルデヒド樹 脂、尿酸ホルムアルデヒド樹脂、トリアジン化合物など の窒素化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウ ム、ドーソナイトなどの無機水和物、酸化アンチモン、 アンチモン酸塩メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウ ム、水酸化ジルコニウム、メタホウ酸バリウム、酸化ス ズなどの無機化合物等を併用することもできる。またボ リテトラフルオロエチレン、シロキサン化合物などの滴 下防止剤等を併用することもできる。

【0024】本発明で用いるPPEは、下記一般式(III)に示される構成単位からなり、還元粘度(0.5g/d1、クロロホルム溶液、30℃測定)が、0.15~0.70の範囲であるものが好ましく、より好ましくは0.20~0.60の範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。

【0025】 【化5】 一般式(111)

$$\begin{array}{c|cccc}
R4 & R1 \\
\hline
 & & \\
\hline
 & &$$

【0026】(R1、R2、R3及びR4はそれぞれ、水素、ハロゲン、炭素1~7までの第一級または第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基または少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なっていてもよい。)

このPPEの具体的な例としては、例えばポリ(2.6 ージメチル1.4ーフェニレンエーテル)、ポリ(2ーメチルー6ーエチルー1.4ーフェニレンエーテル)、ポリ(2ーメチルー6ーエチルー6ーフェニルー1.4ーフェニレンエーテル)、ポリ(2・6ージクロロー1.4ーフェニレンエーテル)等が挙げられ、更に2.6ージメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6.ートリメチルフェノールや2ーメチルー6ーブチルフェノール)との重合体のごときポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でも、ポリ(2.6ージメチルー1.4ーフェニレンエーテル)、2.6ージメチルフェノールと2.3.6.-トリメチルフェノールと0共重合体が好ましく、ボリ(2.6ージメチルー1,4ーフェニレンエーテル)がより好ましい。

【0027】本発明で用いるPPEの製造方法としては、公知の方法で得られるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3306874号明 細書、米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報、特開昭63-152628号公報等に記載された方法が挙げられる。

【0028】また本発明で用いるPPEは、他に、該PPEとα、βー不飽和カルボン酸またはその誘導体とをラジカル発生剤の存在下、非存在下で溶融状態、溶解状態、スラリー状態で80~350℃の温度下で反応させることによって得られる変性PPE(0.01~10重量%がグラフトまたは付加)であってもよく、更に前記したPPEと変性PPEとの任意の割合での混合物であってもよい。

【0029】本発明で用いられるポリスチレン系樹脂

(以下PS系樹脂と略す)とは、一般にビニル芳香族重合体、ゴム変性芳香族重合体のことをいう。ビニル芳香族重合体としては、スチレンの他、ローメチルスチレン、2・4ージメチルスチレン、エチルスチレン、pーtertーブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、αーメチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、αーメチルスチレンなどのなーアルキル置換スチレン等の重合体、及びこれら一種以上と他のビニル化合物の少なくとも一種以上との共重合体、もしくはこれら二種以上の共重合体が挙げられる。

【0030】ビニル芳香族化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられる。これらの重合体の中で特に好ましい重合体は、ボリスチレン、ABSである。

【0031】また、ゴム変性ビニル芳香族重合体に用いるゴムとしては、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエンーイソプレン共重合体、天然ゴム、エチレンープロピレン共重合体が好ましく、ゴム変性ビニル芳香族重合体としては、ゴム変性ポリスチレン(以下HIPSと略す)、ABSが好ましい。

【0032】これらPPE、及びPSは20:80~100:0の範囲でプレンドされることが好ましい。また、これらの上記範囲でプレンドされた樹脂は、ケースの成形体全体の30~90重量%の範囲で配合されることが好ましい。これらの上記範囲を外れた収納ケースは、特に耐有機電解液特性、耐熱性の他成形性、剛性、強度等の物性が落ちるので、有機電解液電池収納ケースとしては不適当である。

【0033】本発明で用いる樹脂組成物中には、所望に応じて熱可塑性エラストマーを含有させることができる。熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、ブタジエン部分の一部または全てが水素添加されたスチレンーブタジエンブロック共重合体、エチレンープロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂、ゴム状のコアと非ゴム状ポリマーのシェルからなるコア・シェルポリマーなどであり、特にスチレンーブタジエンブロック共重合体、及びブタジエン部分の一部または全てが水素添加された、スチレンーブタジエンブロック共重合体が好ましい。

【0034】また、本発明で用いる樹脂組成物中には、 機械的特性、耐熱性等をより向上させるために、充填剤 を配合することができる。この充填剤は有機電解液電池 収納ケースの要求特性を満足するものであれば、特に限 定の必要がなく、従来熱可塑性樹脂に慣用されているもの、例えば、無機塩、ガラス、カーボン、金属、セラミック、マイカ、木粉、タルク、アスペスト等の中から 任意のものを要求特性に応じて適宜選択して用いること ができる。

【0035】また、その形態についても特に限定の必要はないが、好ましくは、粉末状、粒状、繊維状、薄片状、ウィスカ状等であって、所望に応じてシラン系カップリング剤による表面処理や、収束剤による収束処理が施された充填剤も用いることができる。添加量については有機電解液電池収納ケースの要求特性、例えば耐熱性、耐有機電解液特性、剛性、強度、外観の程度に応じて必要量添加してよい。ただ添加量が50重量%を越えると樹脂量不足による充填間不良が起こり極端に成形性が悪化するので好ましくない。

【0036】その他、本発明の目的を損なわない範囲で 樹脂組成物中に種々の添加剤、例えば流動性改良剤、可 塑剤、離型剤、紫外線吸収剤、紫外線防止剤、酸化防止 剤、光安定剤、帯電防止剤、染顔料を始め、シリコンオ イル、例えばジメチルシリコン、メチルフェニルシリコ ン、フッ素変性シリコン等や二流化モリブデン等のよう な摺動特性を向上させる添加剤も所望量添加することが できる。

【0037】木発明で用いる樹脂組成物は、特に限定されず、押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができる。更に、木発明の有機電解液電池収納ケースを成形する方法は、特に限定されず、通常行われている射出成形法、ブロー法、または圧縮成形法等が用いられる。

[0038]

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、物性の評価は、各材料からダンベル片($3 \,\mathrm{mm}\, t$)を成形し、それを有機電解液に $24\,$ 0時間浸漬後次の通りに行った。この際、有機電解液として、 $\mathbf{O}1$. $0\,\mathrm{M}: Li\, PF_6$ を含んだプロビレンカーボネート:メチルエチルカーボネート=1:1混合溶液、及び $\mathbf{O}1$. $0\,\mathrm{M}: Li\, PF_6$ を含んだエチレンカーボネート:ジエチルカーボネート=1:1混合溶液を用いた。

(1)重量変化率

25℃、50%RHの雰囲気下で240時間放置した試験片をブランクとし、25℃、50%RHの雰囲気下、及び60℃、50%RHの雰囲気下で240時間浸漬後の試験片の重量変化を百分率で表した。

(2) 引張り強さ保持率

25℃、50%RHの雰囲気下で240時間放置したものをブランクとし、25℃、50%RHの雰囲気下、及び60℃、50%RHの雰囲気下で240時間浸漬後の引張り強さ保持率をパーセントで表した。測定は25℃、50%RHの雰囲気下でASTM-D638に準拠

して行った。

(3)外観評価

2.5℃、5.0%RHの雰囲気下、及び6.0℃、5.0%R Hの雰囲気下で2.4.0時間浸漬後の外観を目視により観 家評価した。

(4)燃焼性

実施例で難燃剤を配合したものに関しては1/16インチ試験片を用いて240時間浸漬後、UL-94に規定された垂直燃焼試験方法に準拠し、その燃焼時間を測定した。

[0039]

【実施例1】PPE系樹脂を含有する樹脂組成物は、P PEとしてクロロホルム中30℃で測定した極限粘度 $\{n\}$ が、0.52であるポリ2.6ージメチルー1.4-フェニレンエーテル60重量%を用い、ポリスチレ ン樹脂として商品名 旭化成ポリスチレン685(以下 GPPSと略称する)20重量%を用い、HIPSとし て耐衝撃性ポリスチレン樹脂の旭化成工業(株)製、商 品名 旭化成ポリスチレンH940520重量%を用 い、及び安定剤としてオクタデシルー3ー(3ー5ージ **-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー** トロ、2重量%を用い、これらをヘンシェルミキサーで 均一にブレンドした後、シリンダー温度300℃に設定 したPCM-30二軸押出機〔池貝鉄工(株)製〕にて 溶融混練し、ベレットとした。このペレットを用いて2 80℃にて射出成形を行い試験片を作成し、評価した。 [0040]

【実施例2】PPEを40重量%、GPPSを40重量%に変化させた以外は実施例1と同様に溶融混練、ペレタイズし、270℃にて射出成形を行い試験片を作成し、評価を行った。

[0041]

【実施例3~5】実施例1の樹脂組成をヘンシェルミキサーで均一にプレンドした後、下記の様に3種の難燃剤をそれぞれ配合した。難燃剤を除いたベース組成に表1に示すリン酸エステルA(n=1~3の混合物)(ビスフェノールA・ポリクレジルホスフェート)、またはリン酸エステルB(n=1~3の混合物)(ビスフェノールA・ポリ(2、6~キシレニル)ホスフェート)、またはリン酸エステルC(n=1~3の混合物)(ビスフェノールA・ポリフェニルホスフェート)をそれぞれ10重量部へンシェルミキサーで均一にプレンドした後、実施例1と同様にしてペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行い試験片を作成し、評価した。

[0042]

【比較例1、2】実施例3~5に用いた難燃剤をそれぞれリン酸エステルD(1、3ービス(ジフェニルフォスフォノ)ベンゼン)、リン酸エステルE(トリフェニルホスフェート)に変えた以外は実施例3~5と同様にブ

レンド、ペレタイズし試験片を得て、評価を行った。 【0043】

【表1】

| 名称 | 化 学 構 造 |
|--|---|
| リン酸エステル A (t゚スフェノールム・ポリ タレジルホスフェート) | © - 0 - P + (0 - ○ - C + 1) - 0 - P + D - ○ C + 1 |
| りン酸エステル B (ピスフェノールル・ポリ(2,6-キシレニル)÷スフェート) | CH; CH; CH; CH; |
| リン酸エステル C (t´スフェ/ールル・ポリ フェニルキスフェート) | O-0-P+0-O-PHIO-0-PHIO-0-O |
| リン酸エステル D n=l (1.3-t^ス(ジフュニル フォスフォノ)ペンセ゚ン) | |
| ・リン酸エステル E (トリフェニルホススフェート) (大八化学製 商品名TPP) | 0 0 0 0 0 |

[0044]

【比較例3】実施例1と同様のPPEを60重量%とGPPS20重量%を、特公昭52-38596号公報に開示されている方法にて共重合(グラフト化)させた後、HIPSを20重量%、及び安定剤としてオクタデシルー3-(3-5-ジーセーブチルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0、2重量%を用い、実施例1と同様にしてペレットを作成し、試験片とし、評価を行った。

[0045]

【比較例4】実施例1と同様のPPEを10<u>重量</u>%、G

PPSを70重量%を変化させた以外は実施例1と同様にペレタイズし、260℃にて射出成形を行い試験片を得て、評価を行った。

[0046]

【比較例5】PC〔三菱エンプラ(株)製、商標 ユーピロンS-3000R〕を275℃にて射出成形により 試験片を得て、評価を行った。

[0047]

【比較例6】ABS〔日本合成ゴム(株)製、商品名 JSR-XT01〕を260℃にて射出成形により試験 片を得て、評価を行った。 [0048]

【表2】

| <u> </u> | | 東龍倒1 | 爽施例2 | 喪應例3 97皇xxテルム | 赛枪例4 卯和功那 | 赛施例5 97世XラAC | 比較例 1 92億1.3.j.和 | LENDEN 2 Voltand | 比較例3 | 比較明4 | 比較例5 | 比較的 |
|----------|-----------------------|------|------------|------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------|--------------|-------|------|
| <u> </u> | 重量変化率 (%) | 11.9 | 12. 1 | 12. 3 | 12. 5 | 43. 6 | +4.8 | 14. 2 | +4,8 | 15.0 | +6.5 | 制定不能 |
| 屋 禁 | 引覆り踏み保持型 (%) | 100 | 5 6 | 8 6 | 6 5 | 9.7 | 7.8 | 8 2 | 5 | 9 2 | 8 8 | t |
| 製 | 24 超 | 変化なし | 変化なし 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし 変化なし やや自化 | やや自化 | 存を乗り | 変化なし やや曇り | やや母り | | 是绝 |
| 9 | 数数性 MAX. (8) AVE. | 11 | 11 | 17 | 18 6. 7 | 16 6.3 | 3.2 1.9. 6 | 25. 15.6 | 1 1 | 1 1 | 1 1 | ; 1 |
| | 宜量聚化學(%) | 12.6 | 13. 0 | +3.3 | 13. 2 | +3. 2 | 15. 9 | 15.0 | 15.2 | +5.3 | 8 .6+ | 即定不能 |
| | 引躍り強さ保存率 (%) | 9.6 | 9 6 | 9.4 | 6 3 | 8 3 | 7.2 | 7.6 | 8.2 | 0.8 | 5 2 | t . |
| * | * | 変化なし | 概化なし 製化なし | 概化なし | 変化なし | 既化なし | 自化 | 沙田中中 | 数化なし | 章 | クラック | 医验 |
| <u> </u> | 慈徒性 MAX. (s) ·AVE. | 11 | 11 | 1 7 7.0 | 20 7.6 | 19 6.9 | 38 22.3 | 31 | 1 1 | | 1 1 | 1 1 |
| | | | | | | | | 25°C, | ı | 50%RH雰囲気下で提復 | で提携 | |

【0049】表2からも明らかなように、実施例1~5は比較例1~6に比べ重量変化率、引張り強度保持率、及び外観において優れており有機電解液電池収納ケースとして優れた特性を有している。(25℃、50%RH)

以上のような、優れた特性が得られるのは、スチレン系 樹脂をPPEに共重合(グラフト化)させることなく、 単にブレンドした樹脂組成物を用いているだけであるの でスチレンの残存モノマー、及びオリゴマーが格段に減 少しているためと思われる。

[0050]

【実施例6~10】実施例1~5と同様の試験片をそれ ぞれ実施例6~10とし、60℃、50%RHの雰囲気 下で240時間浸漬後、25℃、50%RHにて各評価 を行った。

[0051]

【比較例7、8】比較例1、2と同様の試験片をそれぞれ比較例7、8とし、60℃、50%RHの雰囲気下で240時間浸漬後、25℃、50%RHにて各評価を行った。

[0052]

【表3】

| | | 実施例 6 | 实施例 7 | 実施例 8 リン酸エステルA | 実施例 9 リン酸1.3 テルB | 実施例10 リンピステルC | 比較例 7 97度エステルD | 比較例 8 リンピュステルE |
|----|------------------|-------------------|-------------|-------------------|---------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | 重量変化率(%) | +1.9 | +2.2 | +2.4 | +2.4 | +2.5 | ÷2.6 | ₹2. G |
| 題 | 引張り強さ保持率 (%) | 100 | 100 | 9 9 | 98 | 98 | 7 0 | 7 5 |
| 液 | 外級 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | やや白化 | やや曇り |
| 9 | 燃焼性 MAX. AVE. | - - | - - | 1 8 7. 1 | 2 1 6 . 8 | 1 9 6. 7 | 3 5 2 1 . 0 | 2 8 1 7. 1 |
| | 重量变化率(%) | +2.7 | ÷2.9 | +3.2 | +3.3 | +3.3 | +3.6 | 13.6 |
| 低解 | 31張り強さ保持率 (%) | 96 | 9 5 | 93 | 93 | 93 | 6 5 | 6.8 |
| 被 | 外観 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 白化 | 白化 |
| 2 | 燃烧性 MAX. AVE. | - | _ _ _ | 2 3 7. 3 | 2 2 7. 1 | 1 9 6. 9 | 4 0 2 6 . 5 | 3 7 2 3 . 3 |

60℃、50%RH雰囲気下で浸漬

【0053】表3からも明らかなように、実施例6~1 0は60℃、50%RHの雰囲気下の浸漬実験において も重量変化率、引張り強度保持率、及び外観が25℃の それと変化が少なく有機電解液電池収納ケースとして優れた特性を有している。

【0054】

【発明の効果】本発明の有機電解液電池収納ケースは、

有機電解液に対して極めて安定なものである。更に耐有 機電解液特性を保持したまま難燃性をも有するものであ る。従って、異常時に電池内部から電解液が漏洩した場 合でも溶解、膨潤、亀裂などの著しい外観不良を生じる ことがない。また電解液が何らかの原因で発火した場合 でも電池パックに引火する危険性がなく、安全な電池パックを提供することができる。